LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA QMC-313

Termoquímica
Calor de Neutralización

Procedimiento Operativo Estándar

Lic. Luis Fernando Cáceres Choque

23/05/2014

Termoquímica
Calor de Neutralización

Tabla de contenido

1. FUNDAMENTO

Todas las reacciones químicas están acompañadas ya sea por una absorción o una liberación de energía, que en general se manifiesta como *calor.* La *Termoquímica* es la parte de la Termodinámica que estudia los cambios de energía en las reacciones químicas.

El calor de una reacción química es el calor intercambiado en el curso de la reacción considerada, o, en un sentido más general, es igual al cambio de entalpía del sistema cuando la reacción ocurre a presión constante. En general, este calor de reacción depende no sólo de la naturaleza química de cada producto y cada reactivo, sino también de sus estados físicos.

Con el fin de uniformar la expresión de resultados y valores, se ha hecho necesario definir un calor estándar de reacción, que puede ser considerado como una propiedad característica de la reacción, y a partir de la cual se puede calcular calores de reacción bajo otras condiciones. Se define el calor estándar de reacción como el cambio de entalpía resultante del proceso de la reacción, bajo una presión de 1 atm, comenzando y terminado con todos los materiales a la temperatura de 25°C. Por ejemplo: Se coloca en un calorímetro, a presión constante, 1 mol de átomos de Zn (65,38 g) con 2073 g de una solución acuosa 1,0 m de HCl (es decir 2,0 moles de HCl) a una temperatura inicial de 25°C. Durante el curso de la reacción, el sistema aumentará de temperatura, se desprenderá hidrógeno gaseoso, y se formará una solución acuosa 0,5 m de cloruro de zinc.

Cuando la reacción se ha completado, la solución resultante y el gas hidrógeno pueden ser enfriados a 25°C nuevamente. Si no ha tenido lugar evaporación de agua, se determinará que del sistema deben extraerse 34900 cal para restablecer la temperatura de 25°C. La cantidad medida de calor desarrollado representa el calor estándar de reacción para esta reacción en particular, a presión constante (atmosférica) para las concentraciones indicadas.

Cuando se libera calor en una reacción, se dice que la reacción es exotérmica; cuando se absorbe calor es una reacción endotérmica.

Usando la nomenclatura convencional, la reacción del ejemplo citado se simboliza de la siguiente manera:

$$Zn_{(s)} + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_{2(g)} \tag{1}$$

Donde ΔH= -34900 cal /mol; y es el calor de reacción (o cambio de entalpía) a 25°C y 1 atm.

Su signo negativo establece, por convención, que la reacción es exotérmica.

Los calores de reacción pueden determinarse por mediciones calorimétricas, en los casos en que éstas pueden realizarse en forma rápida y completa. Algunos calorímetros operan

isotérmicamente añadiendo o extrayendo calor del sistema para mantener la temperatura constante.

Otros actúan adiabáticamente, usando un sistema aislante. El tipo más corriente consta de un recipiente aislado, con agua, dentro del cual se produce la reacción. El calor desarrollado o absorbido modifica la temperatura del agua, la cual se mide. La cantidad de calor resulta igual al producto de la capacidad calorífica total del calorímetro por la variación de temperatura, pero para mediciones aproximadas, basta con tener en cuenta sólo la *masa del agua* y *su calor específico* que es igual a 1 cal/ g °C, despreciando el calor absorbido por el calorímetro es decir, despreciando su capacidad calorífica.

Los calores de reacción también pueden calcularse a partir de datos de calores de combustión o de formación; en este caso, el *calor estándar de reacción* (o cambio de entalpía) es igual a la suma algebraica de los *calores estándar de formación* de los productos menos la suma algebraica de los calores estándar de formación de los reactivos; esto es, multiplicados todos estos calores de formación por los respectivos coeficientes estequiométricos.

$$\Delta H^0 reacción = \sum \Delta H^0{}_f(productos) - \sum \Delta H^0{}_f(reactivos) \qquad (2)$$

El *calor molar estándar de formación de un compuesto* (ΔH^o_f) representa el calor de reacción cuando se forma un mol de compuesto a partir de los elementos que lo integran (en forma de sustancias simples), a la presión de 1 atm y siendo la temperatura al comienzo y final de la reacción de 25°C.

1.1. Calor de neutralización.

La neutralización de soluciones acuosas diluidas de un ácido por medio de una solución acuosa diluida de una base, es un tipo particular de reacción química; es una reacción de neutralización. La neutralización de una solución acuosa de HCl con una solución de NaOH puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$HCl_{(ac)} + NaOH_{(ac)} \rightarrow NaCl_{(ac)} + H_2O_{(l)} \qquad (3)$$

El calor de reacción $\Delta H^o_{25°C}$ puede calcularse a partir de los respectivos calores de formación ΔH^o_f, a saber:

$$\Delta H_f^0 NaOH_{(ac)} = -112.236\ kcal$$

$$\Delta H_f^0 HCl_{(ac)} = -40.023\ kcal$$

$$\Delta H_f^0 NaCl_{(ac)} = -97.302\ kcal$$

$$\Delta H_f^0 H_2O_{(l)} = 683.17\ kcal$$

Según la ecuación (2), el calor estándar de reacción para la ecuación (3) será:

$$\Delta H^o\ 25°C = [\ (-97{,}302) + (-68{,}317)\ ] - [\ (-112{,}236) + (-40{,}023)\ ] = -13{,}680\ kcal \quad (4)$$

El símbolo (ac) empleado a continuación de la fórmula del soluto, representa por convención, que la solución acuosa es lo suficientemente diluida como para que una dilución adicional no produzca efectos térmicos; en consecuencia, por ejemplo, el calor de la formación del NaOH (ac), $\Delta H^o f$ = - 112236 cal, será igual a la suma algebraica del calor de formación de un mol de NaOH en infinitos moles de agua; esto es, el calor de la disolución a dilución infinita.

Los calores de neutralización pueden determinarse por mediciones calorimétricas directas, a partir de mediciones en serie efectuadas sobre soluciones de concentraciones finitas que progresivamente se van diluyendo y extrapolando a dilución infinita. Se indican a continuación, algunos valores de calores de neutralización basados en tal procedimiento:

HCl (ac) + $LiOH$ (ac) ⟶ $Li\,Cl$ (ac) + H_2O ΔH^o 25°C = -13680 cal (5)

HNO_3 (ac) + KOH (ac) ⟶ KNO_3 (ac) + H_2O ΔH^o25°C = - 13675 cal (6)

½ H_2SO_4 (ac) + KOH (ac) ⟶ ½ K_2SO_4 (ac) + H_2O ΔH^o 25°C = - 13673 cal (7)

Obsérvese que el calor de neutralización de ácidos fuertes con bases fuertes en solución diluída, es prácticamente constante cuando 1 mol de agua se forma en la reacción. La explicación de este hecho reside en que tanto los ácidos como las bases fuertes y sus sales derivadas están completamente disociados en sus respectivos iones cuando se hallan en solución acuosa suficientemente diluída. Desde este punto de vista, una solución diluída de HCl consiste solamente en iones H^+ y Cl^- en solución acuosa; y similarmente, una solución diluída de NaOH consiste en iones Na^+ e OH^- en solución acuosa. Después de la neutralización, la solución restante contiene solamente iones Na^+ y Cl^-. La reacción (3) puede ser interpretada como iónica de la siguiente manera:

Na^+ (ac) + OH^- (ac) + H^+ (ac) + Cl^- (ac) ⟶ Na^+ (ac) + Cl^- (ac) + H_2O (l), o sea

Cancelando los términos comunes:

$$OH^-\ (ac) + H^+\ (ac) \longrightarrow H_2O\ (l) \quad \Delta H\ 25°C = -13680\ cal \quad (8)$$

En la neutralización de soluciones diluídas de ácidos débiles y bases débiles, el calor desprendido es menor que 13680 cal. Por ejemplo, en la neutralización del ácido acético (CH_3COOH) con NaOH, el calor desarrollado es de sólo 13300 cal por mol de agua formado. La diferencia de calor no desarrollado (13680-13300 = 0,380 cal), puede ser interpretada como el calor requerido para completar la disociación del ácido acético en iones H^+ y CH_3COO^- a medida que la reacción de neutralización tiene lugar; Por cada ión H^+ proveniente del CH_3COOH que se neutralice con un ión OH^-, más CH_3COOH se ionizará en H^+ y CH_3COO^-

hasta que la neutralización sea completa; esta ionización del CH3COOH, requiere calor, que se obtiene a expensas del calor que se desarrolla en la unión de los iones H+ y OH-.

1.2. Estudio del calor de reacción.

Mg (s) + 2 HCl (ac) —→ MgCl2 (ac) + H2 (g) (9)

Como en el caso anterior, es muy importante en la ecuación termoquímica correspondiente, especificar el estado inicial y final de reactivos y productos. Para el cálculo del ΔH teórico debe tenerse en cuenta que el calor de formación de sustancias en estado elemental, por convención, es igual a cero; y que ,siendo las soluciones usadas y producidas suficientemente diluídas, debe considerarse como ΔHºf de sustancias compuestas, el correspondiente a los valores tabulados para dilución infinita, que son los siguientes a 25°C:

MgCl2 (ac) = -189,76 kcal /mol

HCl (ac) = -40,023 kcal/mol

Aplicando a la reacción (9) la ecuación (2), queda que:

ΔHº reacción a 25°C = (-189,76) –2(-40,023) = -109,714 kcal/mol (10)

La reacción a estudiar pertenece al tipo de las reacciones redox. Su efecto neto es:

Mg (s) + 2H+ (ac) –→ Mg2+ (ac) + H2 (g) (11)

La experiencia se realiza en un calorímetro (presión constante) y consiste fundamentalmente en medir el aumento de temperatura debido a la reacción de neutralización de una solución diluída de un ácido fuerte (o un ácido débil) con el volumen estequiométricamente equivalente de una solución diluída de una base fuerte.

Como las concentraciones de las soluciones son conocidas, también se puede calcular el número de moles de agua formados en la reacción de neutralización. A partir del aumento de temperatura observado, se puede calcular el calor desarrollado correspondiente a dichos moles de agua y también el correspondiente a 1 mol de agua.

Se repite la experiencia con un ácido débil y una base fuerte.

2. INSTRUMENTOS Y MATERIAL

2.1. Calorímetro

2.2. Vaso de precipitados de 250 mL.

2.3. Termómetro de 0-100°C (graduado preferentemente 0,1-0,2°C).

2.4. Probeta de 50 o 100 mL.

2.5. Agitador de vidrio.

2.6. pH-metro

3. REACTIVOS

3.1. Solución de HCl 1 N.

3.2. Solución de NaOH 1N.

3.3. Solución de CH_3COOH 1N.

3.4. Solución de NH_4OH 1N.

3.5. Solución alcohólica de fenolftaleína.

3.6. Agua Destilada.

4. PROCEDIMIENTO

Calor de neutralización ácido fuerte - base fuerte

4.1. Medir 50 mL de HCl 1N (o 1M) en la probeta y verter en el calorímetro. Determinar su temperatura. La misma debe permanecer constante hasta el momento de agregar la base.

4.2. Calcular la concentración de iones H+ presentes en la solución medida para agregar la cantidad de base necesaria que neutralice la totalidad de iones H+.

4.3. Enjuagar la probeta y escurrirla cuidadosamente para medir el volumen de base calculado.

4.4. Medir la temperatura del álcali con el mismo termómetro previamente enjuagado. La temperatura debe permanecer invariable e igual a la del ácido (puede admitirse una diferencia de 0,1°C como máximo).

4.5. Colocar el termómetro en el calorímetro y volcar rápidamente la solución básica.

4.6. Tapar y agitar suavemente.

4.7. Registrar la temperatura máxima alcanzada.

Al término de la neutralización, verificar el punto final de la solución resultante con el agregado de cinco gotas de solución alcohólica de fenolftaleína. Si la solución permanece incolora, indica un defecto de base; si la solución permanece roja, indica un exceso de base. La experiencia se ha llevado adecuadamente cuando unas pocas gotas de base o ácido son suficientes para cambiar la coloración del indicador en la solución resultante.

Parar simplificar los cálculos, considerar que la solución resultante tiene densidad y calor específico iguales a los del agua. (δ : 1 g/mL y calor específico: 1 cal/ g °C).

Calor de neutralización ácido débil – base fuerte

4.8. Repetir los mismos pasos de el calor de neutralización de ácido fuerte – base fuerte, pero con CH_3COOH 1 N (o 1 M) en vez de HCl

Calor de neutralización ácido fuerte – base débil

4.9. Repetir los mismos pasos de el calor de neutralización de ácido fuerte – base fuerte, pero con NH4OH 1 N (o 1 M) en vez de NaOH

5. CÁLCULOS

5.1. HCL 1M – NaOH 1M, Completar

Volumen HCl 1N	
Temperatura del HCl 1 M	
Moles de H^+ presentes	
Moles de OH^- necesarios para la neutralización	
Volumen de NaOH 1 M	

Temperatura del NaOH 1M	
Volumen final de la mezcla	
Temperatura final máxima registrada	
Variación de temperatura	
Calor desarrollado en la neutralización	
Moles de agua formados	
Calor desarrollado por mol de agua formado	

Valor teórico del calor desarrollado por mol de agua formado:

$$Qp / mol\ agua = \Delta Hf = -13680\ cal / mol$$

5.2. CH_3COOH1M – NaOH 1M Completar:

Volumen CH_3COOH 1N	
Temperatura del CH_3COOH 1 M	
Moles de H^+ presentes	
Moles de OH^- necesarios para la neutralización	
Volumen de NaOH 1 M	
Temperatura del NaOH 1M	
Volumen final de la mezcla	

Temperatura final máxima registrada	
Variación de temperatura	
Calor desarrollado en la neutralización	
Moles de agua formados	
Calor desarrollado por mol de agua formado	

Valor teórico de calor desarrollado por mol de agua formado:

$$Qp / mol\ agua = \Delta Hf = -13300\ cal / mol$$

1) Cómo influyen en el resultado final las siguientes causas de error:

a) Demora mucho tiempo en tapar el calorímetro luego de agregar el hidróxido de sodio.

b) La solución de NaOH se encuentra carbonatada (interprete como la presencia de impurezas).

2) Deducir todas las expresiones usadas para calcular el número de moles de H^+, volumen de base necesario y calor de neutralización.